

51

Int. Cl.:

C 09 b, 25/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 a, 25/00



10

# Offenlegungsschrift 2210 168

11

Aktenzeichen: P 22 10 168.4

21

Anmeldetag: 3. März 1972

22

Offenlegungstag: 6. September 1973

43

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Chinophthalon-Farbstoffe

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda- Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

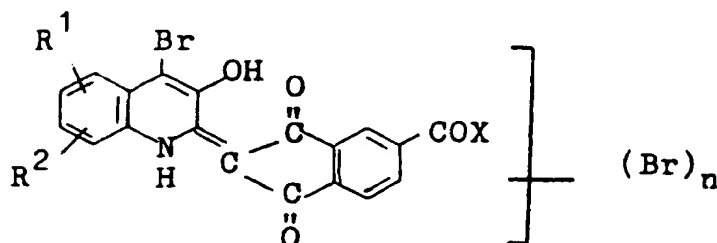
Als Erfinder benannt: Schefczik, Ernst, Dr., 6700 Ludwigshafen

Unsere Zeichen: O.Z. 29 030 Bg/Fe

6700 Ludwigshafen, den 2.3.1972

Chinophthalon-Farbstoffe

Die Erfindung betrifft Farbstoffe der allgemeinen Formel I



in der

$R^1$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Phenyl oder Alkylcarbonylamino

$R^2$  Wasserstoff, Chlor oder Methyl

$R^1$  und  $R^2$  zusammen Teil eines ankondensierten Benzrings,  $n$  0 bis 2 und

$X$  Hydroxy oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder gegebenenfalls substituierte Aminogruppe bedeuten.

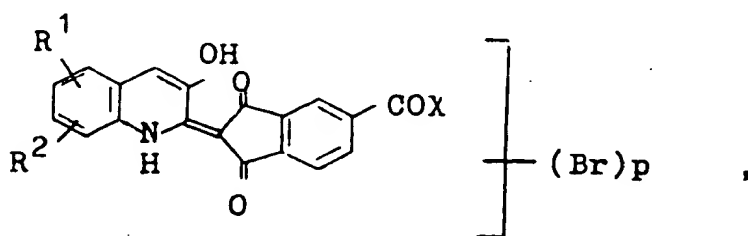
Alkylcarbonylaminogruppen  $R^1$  sind beispielsweise: Acetylamino, Propionylamino oder Formylamino.

Als Reste  $X$  kommen Alkoxygruppen in Betracht, die z. B. durch Chlor, Hydroxy, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Carbalkoxy, Carbonamid, Phenyl, Phenoxy oder Alkylmercapto substituiert sein können. Die Substituenten haben in der Regel 1 bis 8 C-Atome. Substituenten für die gegebenenfalls substituierten Aminogruppen  $X$  sind neben einem Wasserstoff beispielsweise: Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanalkyl, Carbalkoxyalkyl, Carbonamidoalkyl, Pyrrolidonylalkyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy oder Carbonamid substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls durch O, S oder N unterbrochenes Tetra-bis Hexamethylen.

Die neuen Farbstoffe eignen sich insbesondere zum Färben von Textilmaterial aus synthetischen Polyestern wie Polyäthylenglykolterephthalat. Man erhält sehr farbstarke gelbe Färbungen mit guten Echtheiten, insbesondere Licht- und Thermofixierbarkeit.

Gegenüber den aus den US-Patenten 3 023 012, 3 023 013, 3 023 014 sowie aus den deutschen Offenlegungsschriften 1 963 356, 2 041 846, 2 107 504 bekannten Farbstoffen zeichnen sich die neuen Farbstoffe durch eine erhöhte Thermofixierbarkeit und Affinität zu Synthesefasern aus.

Zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I kann man Verbindungen der Formel II



in der

p 0, 1 oder 2 bedeutet und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und X die angegebenen Bedeutungen haben, bromieren.

Die Reste X (X ≠ OH) können dabei vor oder nach der Bromierung eingeführt werden, die Bromierung der Verbindungen mit X = OH ist allerdings bevorzugt.

Verbindungen der Formel II sind beispielsweise:

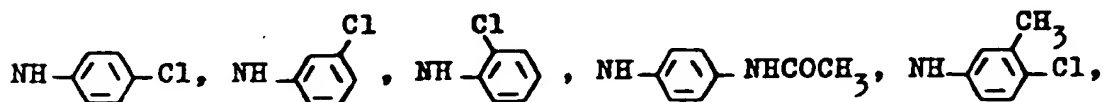
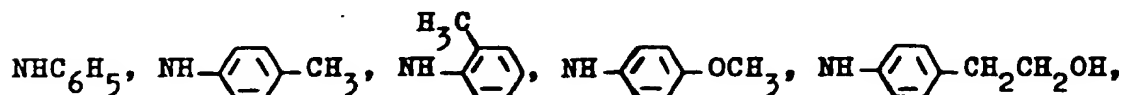
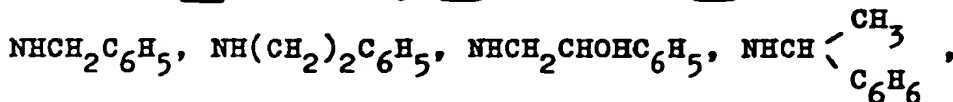
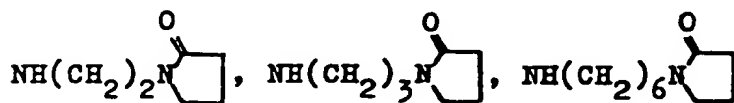
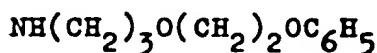
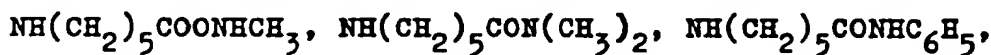
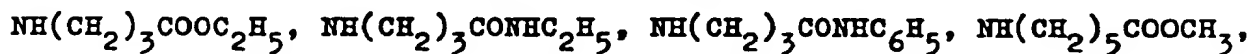
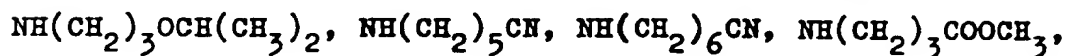
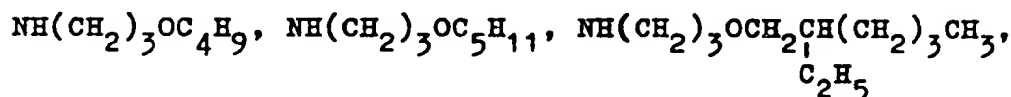
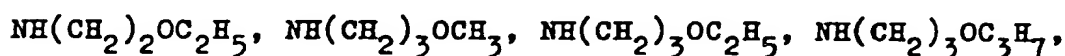
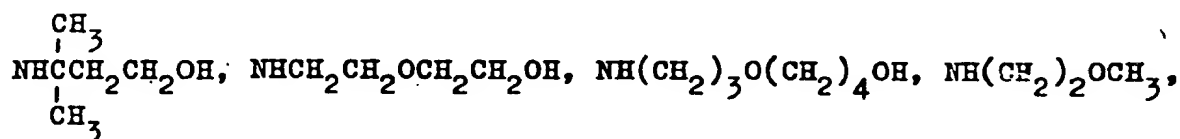
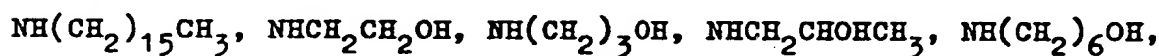
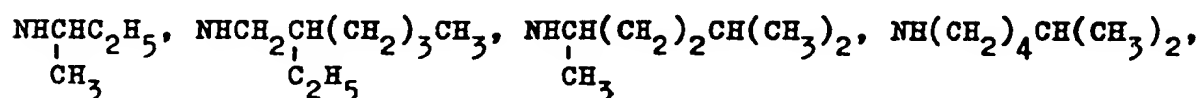
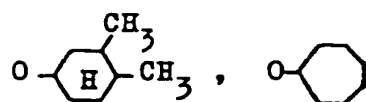
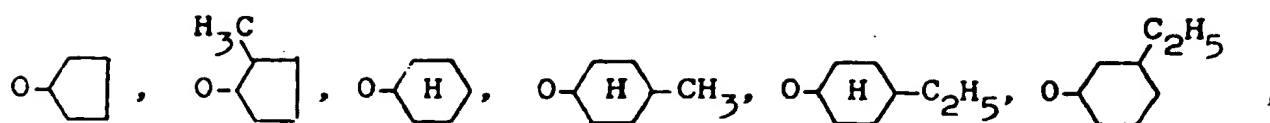
- 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Fluor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 5'-Chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 7'-Chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 8'-Chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Brom-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 8'-Brom-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Methyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Phenyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Methoxy-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure

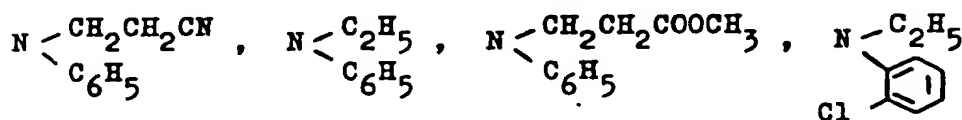
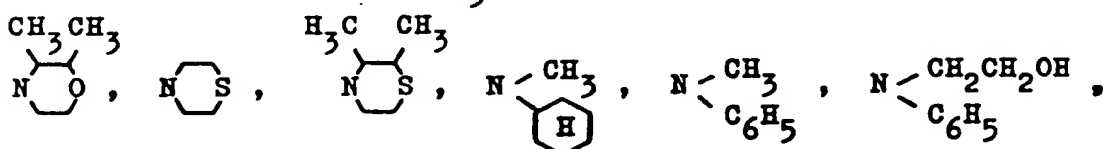
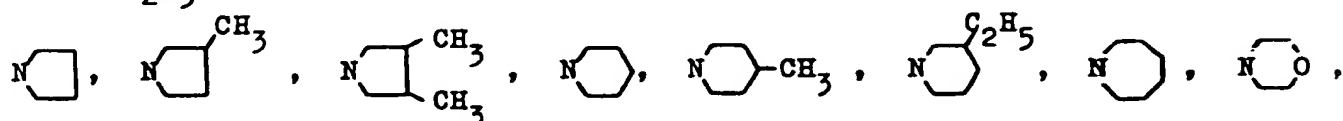
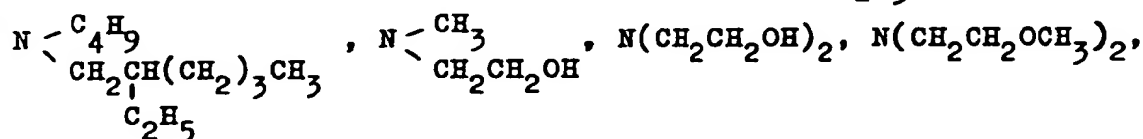
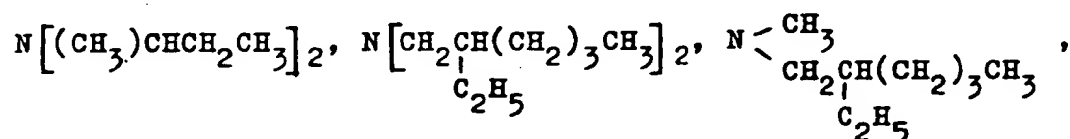
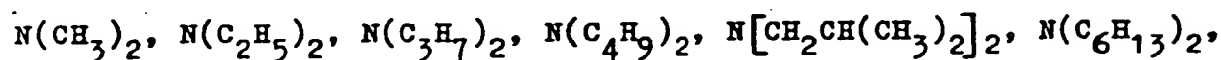
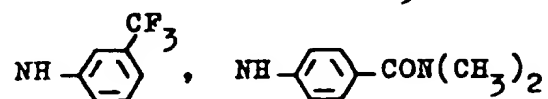
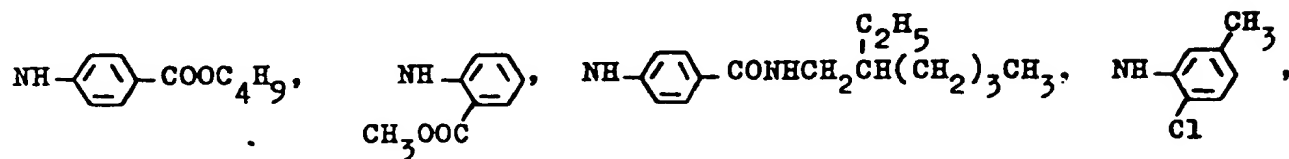
8'-Methoxy-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäur  
6'-Acetylamino-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
8'-Methylaminocarbonylamino-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbon-  
säure  
6',8'-Dimethyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
6',8'-Dichlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
6'-Methyl-8'-chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
6'-Methyl-8'-brom-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
6'-Chlor-8'-methyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
5'-Methyl-8'-methoxy-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
7'-Chlor-8'-methyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
5',6'-Benz-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure oder  
6',7'-Benz-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure  
sowie davon abgeleitete Ester und Amide.

Die Bromierung der Verbindungen der Formel II kann nach mehreren Methoden erfolgen, die teilweise in der Literatur beschrieben sind. Zum Beispiel eignen sich die in der deutschen Patentschrift 1 229 663 und die in der kanadischen Patentschrift 856 819 beschriebenen Verfahren. Besonders vorteilhaft lassen sich Verbindungen der Formel II in Eisessig oder Propionsäure in Gegenwart von Basen, wie Pyridin, tertiären Aminen oder Alkaliacetaten bromieren.

$$\text{OH, OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_3\text{H}_7, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{OCH}(\text{CH}_3)_2, \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{OC}_5\text{H}_{11},$$

$$\text{OC}_9\text{H}_{19}, \text{OC}_{10}\text{H}_{21}, \text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{C}_2\text{H}_5, \text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH},$$
$$\begin{aligned} &\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5, \\ &\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5, \\ &\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3, \\ &\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \\ &\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_3, \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}, \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3, \text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}, \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CHOHCH}_3, \\ &\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}, \text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}, \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3, \text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_4\text{H}_9, \\ &\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CONHC}_4\text{H}_9, \text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2, \text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CONHC}_6\text{H}_5, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}, \\ &\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \\ &\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5, \end{aligned}$$
$$\begin{array}{ccccccccc} \text{CH}_3 & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{CH}_3 & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{CH}_3 \\ | & & | & & | & & | & & | \\ \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{OH} & , & \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{OH} & , & \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{OH} & , & \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{OH} & , & \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2 \\ | & & | & & | & & | & & | \\ \text{CH}_3 & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{C}_4\text{H}_9 & & \text{CH}_3 \end{array}$$
$$\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CHOHC}_3\text{H}_7, \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2$$





Bevorzugte Reste X sind beispielsweise Hydroxyalkoxy, Alkylamino, Hydroxyalkylamino, Dialkylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind vorzugsweise Wasserstoff, n ist bevorzugt 0 bis 1.

Einzelheiten der Herstellung sind den Beispielen zu entnehmen, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

#### Beispiel 1

333 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure werden bei Raumtemperatur in 3000 Teilen 96 %iger Schwefelsäure gelöst. Man erwärmt auf 35 °C und tropft unter Rühren 180 Teile Brom innerhalb von 24 Stunden zu. Man hält die Reaktionsmischung noch 48 Stunden bei 40 °C und gießt sie dann auf 10 000 Teile Eis. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit warmem Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Man erhält 410 Teile 3'-Hydroxy-4'-bromchinophthalon-4-carbonsäure mit einem Bromgehalt von 20,1 % (berechnet 19,4 %).

#### Beispiel 2

333 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure und 100 Teile wasserfreies Kaliumacetat werden in 1800 Raumteile Eisessig eingetragen und zum Sieden erhitzt. Dann läßt man unter Rühren 190 Teile Brom in 2 Stunden zutropfen und kocht noch 10 Minuten nach. Man saugt das Reaktionsgemisch bei 50 °C ab und wäscht das Produkt mit heißem Wasser nach. Nach dem Trocknen erhält man 408 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthalon-4-carbonsäure mit einem Bromgehalt von 18,7 %.

#### Beispiel 3

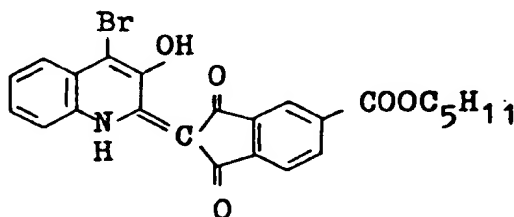
412 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthalon-4-carbonsäure werden in 1500 Raumteilen wasserfreiem Nitrobenzol suspendiert. Dazu gibt man 140 Teile Thionylchlorid und rührt 8 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Man läßt unter Rühren erkalten, fügt 1500 Raumteile Benzol zu und saugt ab. Nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen bei 80 °C unter vermindertem Druck erhält man 376 Teil 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthalon-4-carbonsäure-



chlorid mit inem Gehalt an Brom von 18,9 % (berechnet 18,6 %) und Chlor von 7,9 % (berechnet 8,2 %).

#### Beispiel 4

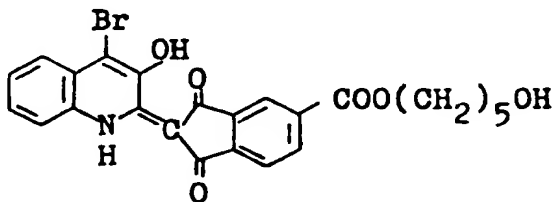
43 Teile des Säurechlorids des Beispiels 3 werden in 200 Raumteilen Amylalkohol gelöst und 2 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Aus der gelbbraunen Lösung fallen beim Erkalten Kristalle aus. Man verdünnt mit 100 Raumteilen Methanol, saugt ab und wäscht mit Methanol nach. Nach dem Trocknen erhält man 44,3 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 16,0 %.

#### Beispiel 5

In 250 Teile entwässertes Chlorbenzol werden 43 Teile des Säurechlorids des Beispiels 3 und 20 Teile Pentandiol-(1.5) eingetragen. Man kocht 4 Stunden unter Rückflußkühlung, wobei eine klare Lösung entsteht, und läßt dann unter Rühren erkalten. Das Reaktionsgemisch erstarrt gallertartig. Es wird mit 250 Teilen Methanol verrührt und abgesaugt. Nach dem Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 45,1 Teile des Farbstoffs der Formel

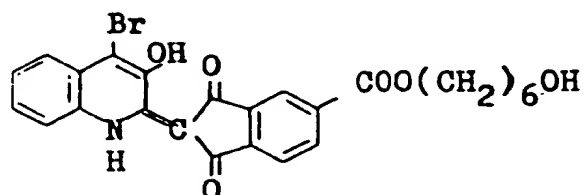


mit inem Bromgehalt von 15,4 %.

#### Beispiel 6

In 180 Teil geschmolzenes Hexandiol-(1.6) werden 41,2 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-chin phthalon-4-carbonsäure (Beispiele 1, 2)

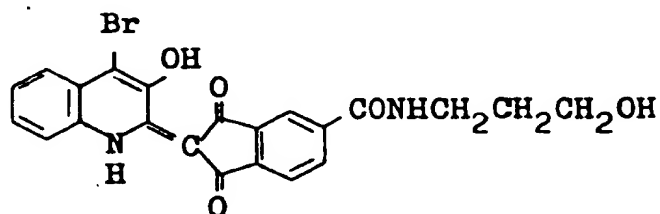
und 25 Teile p-Toluolsulfosäure eingetragen. Man rührt 10 Stunden bei 140 °C und gießt dann die Schmelze in 250 Teile Methanol. Nach dem Absaugen, Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 43,2 Teile des Farbstoffs der Konstitution



mit einem Bromgehalt von 15,2 %.

#### Beispiel 7

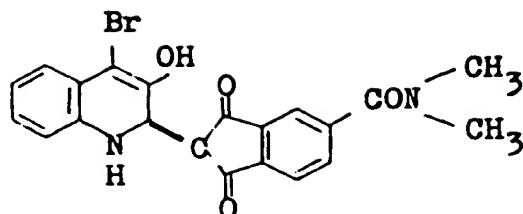
Ein Gemisch aus 120 Raumteilen Dimethylformamid, 43 Teilen des Säurechlorids des Beispiels 3, 8 Teilen 3-Aminopropanol-(1) und 11 Teilen Triäthylamin wird 2 Stunden bei 120 bis 130 °C gerührt. Man gießt das Reaktionsgemisch anschließend in 150 Raumteile Methanol/Wasser 1 : 1, saugt ab und wäscht mit Methanol nach. Nach dem Trocknen erhält man 42,7 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 16,3 %.

#### Beispiel 8

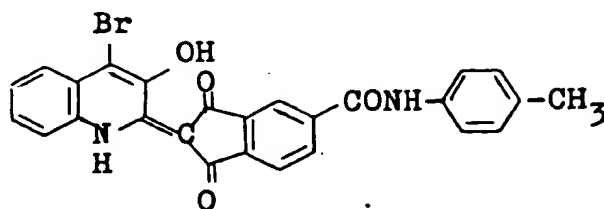
180 Raumteile Methylglykol werden bei Raumtemperatur mit gasförmigem Dimethylamin gesättigt. Dann trägt man 43 Teile des Säurechlorids des Beispiels 3 ein und erhitzt unter Rühren bis zum Sieden. Man kocht 2 Stunden, wobei man weiter gasförmiges Dimethylamin einleitet. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 100 Raumteilen Äthanol und saugt ab. Man wäscht mit Äthanol nach, trocknet bei 80 °C und erhält so 41,5 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 17,6 %.

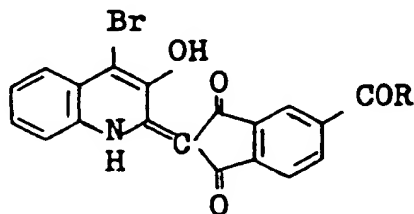
### Beispiel 9

Ein Gemisch aus 250 Raumteilen entwässertem Chlorbenzol, 43 Teilen des Säurechlorids des Beispiels 3, 9 Teilen Pyridin und 12 Teilen p-Toluidin wird 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 46,9 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 15,5 %.

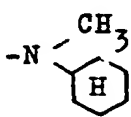

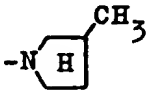

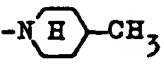


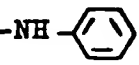
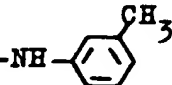

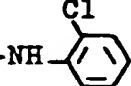
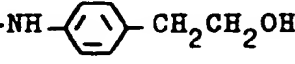
Analog der in den Beispielen 4 bis 9 beschriebenen Methoden erhält man die in der folgenden Tabelle durch R charakterisierten Farbstoffe der Formel:



Beispiel Nr.	R	% Br
10	$\text{OC}_3\text{H}_7$	17,4
11	$\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	14,9
12	$\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	16,7
13	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ (iso)	14,6
14	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	18,1
15	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	16,5
16	$\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_3$	17,1
17	$\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	17,2
18	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	16,9
19	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	16,3
20	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	15,8
21	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$	14,7
22	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	15,3
23	$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	16,8
24	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	17,0
25	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	15,8
26	$\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	16,7

Beispiel Nr.	R	% Br
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	15,9
28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OCH}_2-\text{C}-\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14,9
29	$\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	16,1
30	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	16,0
31	$\text{OCH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15,5
32	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	16,6
33	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	16,3
34	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	16,2
35	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	15,7
36	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$	16,1
37	$-\text{NHCH}_3$	18,2
38	$-\text{NHC}_4\text{H}_9$	16,3
39	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\   \\ -\text{NHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	14,6
40	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	14,9
41	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	17,0

Beispiel Nr.	R	% Br
42	$-\text{NHCH}_2\text{CHOHCH}_3$	16,6
43	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	16,8
44	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	15,4
45	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	12,9
46	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	15,1
47	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CN}$	14,7
48	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	17,0
49	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	14,9
50	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	16,5
51	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	16,2
52	$-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	15,2
53	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	13,3
54	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	13,6
55	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	14,7
56	$-\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	15,6
57	$-\text{NHCH}_2\text{CHOHC}_6\text{H}_5$	14,4
58	$-\text{NHCH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15,2

Beispiel Nr.	R	% Br
59	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	14,3
60		15,6
61		16,5
62		16,2
63		16,3
64		15,9
65		15,5
66		16,4
67	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$	14,9
68	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$	13,1
69		16,0
70		15,3
71		15,2
72		14,9
73		14,7

Beispiel Nr.	R	% Br
74	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_4\text{H}_9$	13,2
75	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3\text{OOC}$	14,1
76	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	13,9
77	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{Cl})$	14,6
78	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	14,1
79	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$	15,7
80	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$	14,4
81	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_6\text{H}_5)$	14,2



Beispiel 82

In eine Schmelze aus 2000 Teilen Aluminiumchlorid, 250 Teilen Natriumchlorid und 50 Teilen Kaliumchlorid trägt man bei 120 °C 333 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure ein. Dann läßt man bei der gleichen Temperatur unter Rühren 420 Teile Brom dicht über der Oberfläche in die Schmelze tropfen, was 16 Stunden erfordert. Man rührt die Schmelze weitere 4 Stunden und gießt sie dann auf Eis und 200 Teile konzentrierte Salzsäure. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit 1 %iger Salzsäure ausgekocht und mit heißem Wasser neutral gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 495 Teile einer 3'-Hydroxy-4',X-dibrom-chinophthalon-4-carbonsäure mit einem Bromgehalt von 32,3 % (berechnet 32,6 %).

Beispiel 83

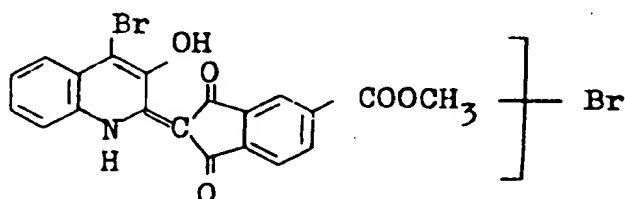
333 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure werden in 2000 Raumteilen Eisessig suspendiert. Man gibt 400 Teile wasserfreies Natriumacetat zu und erhitzt zum Sieden. Dann werden unter Rühren 500 Teile Brom in 6 Stunden zugetropft. Anschließend kocht man noch 1 Stunde unter Rückflußkühlung, verdünnt mit 2000 Raumteilen Wasser und saugt ab. Man wäscht mit Wasser neutral und trocknet bei 100 °C. Ausbeute: 458 Teile bromierte 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure, Bromgehalt 35,5 %.

Beispiel 84

458 Teile des gemäß Beispiel 83 erhaltenen Produktes werden in 1400 Raumteilen wasserfreiem Nitrobenzol suspendiert. Dazu gibt man 220 Teile Thionylchlorid und erhitzt unter Rühren 8 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Dann verdünnt man mit 1000 Raumteilen Benzol und 200 Raumteilen Cyclohexan und läßt erkalten. Nach dem Absaugen, Waschen mit Benzol und Trocknen erhält man 387 Teile eines Säurechlorids mit einem Gehalt von 30,7 % Brom und 7,9 % Chlor.

Beispiel 1 85

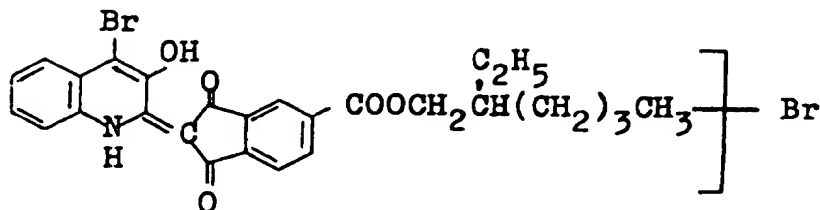
51 Teile des gemäß Beispiel 84 erhaltenen Säurechlorids werden zusammen mit 500 Raumteilen Methanol und 10 Teilen Pyridin in einem korrosionsbeständigen Edelstahlautoklaven 12 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 48 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 33,7 %.

Beispiel 86

51 Teile des Säurechlorids des Beispiels 84 und 250 Raumteile 2-Äthylhexanol werden unter Rühren 4 Stunden auf 150 bis 160 °C erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man den Kristallbrei mit dem gleichen Volumen Methanol und saugt ab. Nach dem Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 56 Teile des Farbstoffes der Formel

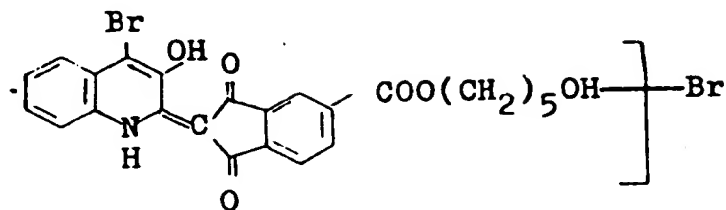


mit einem Bromgehalt von 27,9 %.

Beispiel 87

51 Teile des gemäß Beispiel 84 erhaltenen Säurechlorids und 25 Teile Pentandiol-(1,5) werden in 400 Teile entwässertes Nitrobenzol eingetragen und 2 Stunden bei 140 °C, dann weitere 2 Stunden bei 160 °C gerührt. Man arbeitet wie in Bei-

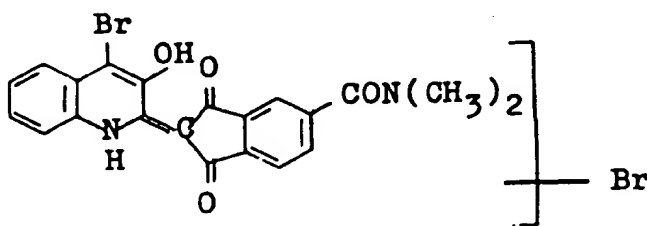
spiel 86 auf und erhält 50,8 Teile des Farbstoffs der Form 1



mit einem Bromgehalt von 28,8 %.

#### Beispiel 88

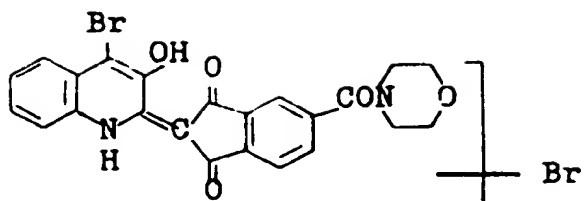
400 Raumteile Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur mit gasförmigem Dimethylamin gesättigt. Dazu gibt man 51 Teile des Säurechlorids des Beispiels 84 und erwärmt innerhalb von 2 Stunden auf 140 °C. Man rührt dann noch unter weiterem Einleiten von gasförmigem Dimethylamin 2 Stunden bei 140 °C. Während des Erhaltens verdünnt man mit 400 Raumteilen Methanol. Nach dem Absaugen, Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 47 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 29,1 %.

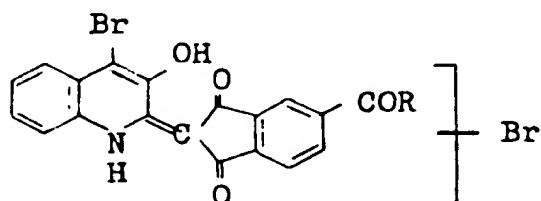
#### Beispiel 89

In 200 Raumteile N-Methylpyrrolidon werden 9,5 Teile Morpholin, 10,2 Teile Triäthylamin und 51 Teile des Säurechlorids des Beispiel 84 eingetragen. Man rührt 1 Stunde bei 140 °C und 1 Stunde bei 160 °C und läßt dann erkalten. Nach der Aufarbeitung wie im Beispiel 88 erhält man 50,9 Teile des Farbstoffs der Konstitution



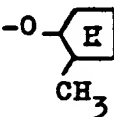
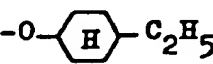
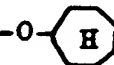
mit einem Bromgehalt von 29,2 %.

In der folgenden Tabelle sind weitere durch R charakterisierte Farbstoffe der Formel


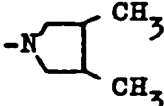
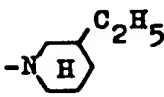


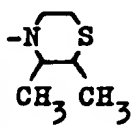
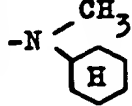
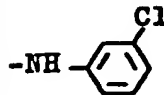


aufgeführt, die analog Beispiel 85 bis 89 hergestellt werden:

Beispiel Nr.	R	% Br
90	$\text{OC}_2\text{H}_5$	33,3
91	$\text{OC}_4\text{H}_9$	30,5
92	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCH}_3}$	29,7
93	$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	31,9
94	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	30,6
95	$\text{OC}_9\text{H}_{19}$ (iso)	26,9
96	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	31,2
97	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	26,0
98	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	30,5
99	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	28,8
100	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	27,4
101	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	26,4

Beispiel Nr.	R	% Br
102	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	29,8
103	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	28,9
104	$\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH}$	27,7
105	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	26,3
106	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{OCH}_2-\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	26,9
107	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	29,0
108	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	28,2
109	$\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	28,7
110	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	27,8
111	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$	27,8
112	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2$	28,3
113		29,3
114		27,6
115		28,3
116	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	31,2
117	$\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	27,0

Beispiel Nr.	R	% Br
118	$\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30,1
119	$\text{NHCHCH}_2\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$	30,7
120	$\text{NHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $\text{CH}_3$	27,9
121	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	30,2
122	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	28,3
123	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	29,5
124	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	27,9
125	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$	28,1
126	$-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	27,5
127	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	29,0
128	$-\text{N}[(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH}_3]_2$	26,8
129	$-\text{N}[\text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$	23,0
130	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	22,9
131	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	24,7
132	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{array}{c} \square \\   \\ \text{O} \end{array}$	27,4
133	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$	26,9

Beispiel Nr.	R	% Br.
134	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CONHC}_4\text{H}_9$	24,8
135	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	27,0
136	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_5$	25,3
137	$-\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	28,1
138	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	27,7
139		29,9
140		29,1
141		28,0
142		29,2
143		28,7
144		27,4
145		27,8
146	$-\text{NHC}_6\text{H}_5$	29,0
147	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	28,5
148		27,1



Beispiel Nr.	R	% Br
149	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	26,7
150	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_3$	26,0
151	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{Cl}$	26,8
152	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	23,3
153	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	27,9
154	$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	26,2
155	$-\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{cases}$	26,5

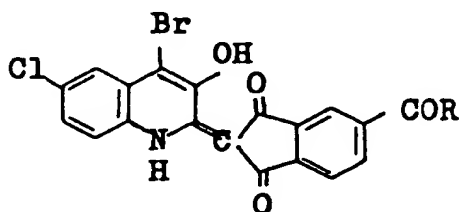
Beispiel 156

367,5 Teile 3'-Hydroxy-6'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure werden nach der Vorschrift des Beispiels 2 bromiert. Man erhält 443 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-6'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure mit einem Gehalt an Brom von 17,5 % (berechnet 17,9 %) und Chlor von 8,1 % (berechnet 7,9 %).

Beispiel 157

442 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-6'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure werden in 1600 Raumteilen wasserfreiem Nitrobenzol suspendiert. Nach Zugabe von 215 Teilen Phosphorpentachlorid rührt man 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad und verdünnt dann mit 1000 Teilen Benzol. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 429 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-6'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure-chlorid mit einem Gehalt an Brom von 16,8 % (berechnet 17,2 %) und Chlor von 15,5 % (berechnet 15,3 %).

Das so erhaltene Carbonsäurechlorid wurde gemäß dem Verfahren der Beispiele 4 bis 9 in die in der folgenden Tabelle durch R gekennzeichneten Farbstoffe der Formel



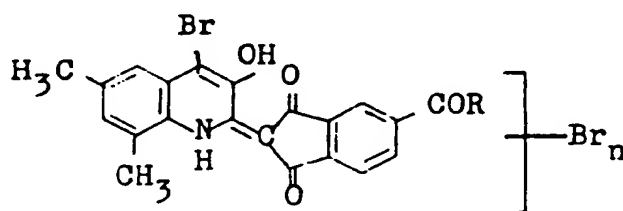
überführt.

Beispiel Nr.	R	% Br	% Cl
158	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	17,1	7,2
159	$-\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3}$	14,3	6,0
160	$-\text{OCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$	14,5	6,4
161	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	14,8	6,5
162	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	14,3	6,2
163	$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	14,5	6,1
164	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	14,8	6,4
165	$-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$	16,0	7,4
166	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_5\text{H}_{11}$	13,6	6,2
167	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_5$	12,4	5,8
168	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{array}{c} \square \\ \text{O} \end{array}$	13,6	6,0
169	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	16,4	7,3
170	$-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	14,7	6,5
171	$-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	13,8	6,0
172	$-\text{N} \begin{array}{c} \square \end{array}$	15,9	7,0

Analoge Farbstoffe können nach der Arbeitsweise der Beispiele 156 bis 172 auch aus 3'-Hydroxy-8'-chlor-, 3'-Hydroxy-6'-methyl-, 3'-Hydroxy-6'-phenyl- und 3'-Hydroxy-6'-acetylamino-chin phthalon-4-carbonsäure hergestellt werden.

Beispiel 173

361 Teile 3'-Hydroxy-6',8'-dimethyl-chinophthalon-4-carbonsäure und 135 Teile wasserfreies Natriumacetat werden in 2000 Raumteilen Eisessig zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man innerhalb von 2 Stunden 250 Teile Brom und kocht noch 30 Minuten. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit 1000 Teilen Wasser, saugt ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Nach dem Trocknen erhält man 478 Teile einer bromierten Carbonsäure der Konstitution (R = OH)



mit einem Gehalt von 24,9 % Brom, d. h.  $n \approx 0,5$ .

Beispiel 174

477 Teile des gemäß Beispiel 173 erhaltenen Produktes werden in 1800 Raumteilen wasserfreiem Dichlorbenzol suspendiert. Dazu gibt man 220 Teile Phosphorpentachlorid und rührt 6 Stunden bei 100 °C. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 1200 Raumteilen Benzol, saugt dann ab und wäscht mit Benzol nach. Man erhält nach dem Trocknen 386 Teile eines Säurechlorids der Formel gemäß Beispiel 173 (R = Cl) mit einem Gehalt an Brom von 23,1 % und an Chlor von 7,4 %.

Aus dem Säurechlorid des Beispiels 174 wurden nach dem Verfahren der Beispiele 4 bis 9 sowie 84 bis 89 die folgenden Derivate hergestellt:

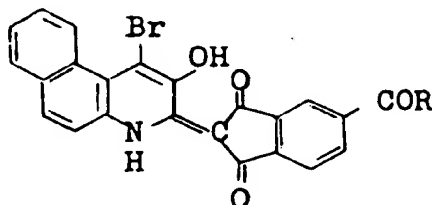
Beispiel Nr.	R	% Br
175	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	21,3
176	$\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{CH}}}\text{C}_2\text{H}_5$	21,7
177	$\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	19,6
178	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	20,8
179	$\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_3$	22,0
180	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CHOHCH}_3$	20,9
181	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	20,1
182	$\text{OCH}_2-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_2\text{OH}$	18,8
183	$\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	19,1
184	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{ }{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	18,2
185	$\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	21,0
186	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_5$	17,9

Beispiel Nr.	R	% Brom
187	$\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \square \end{array}$	18,5
188	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	20,4
189	$\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	19,5
190	$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \square \end{array}$	21,7

Analoge Farbstoffe können nach den angegebenen Methoden auch aus der 3'-Hydroxy-6'-methyl-8'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure und aus der 3'-Hydroxy-6'-chlor-8'-methyl-chinophthalon-4-carbonsäure erhalten werden.

### Beispiel 191

In 1400 Teile geschmolzenes Phthalsäureanhydrid werden 383 Teile 3'-Hydroxy-5',6'-benzchinophthalon-4-carbonsäure eingetragen. Dazu tropft man bei 180 bis 190 °C innerhalb von 6 Stunden 175 Teile Brom und rührt noch 1 Stunde bei 190 bis 200 °C nach. Anschließend wird die Schmelze mit 500 Raumteilen N-Methylpyrrolidon versetzt und dann in 4000 Teile Wasser eingetragen. Man kocht die erhaltene Suspension auf, saugt heiß ab und wäscht mit heißem Wasser. Nach dem Trocknen erhält man 448 Teile einer Verbindung der Formel (R = OH)



mit einem Bromgehalt von 16,9 %, berechnet 17,3 %.

### Beispiel 192

446 Teile der nach Beispiel 191 erhaltenen Carbonsäure und 210 Teile Phosphorpentachlorid werden in 1600 Raumteile wasserfreies Nitrobenzol eingetragen und 8 Stunden bei 100 bis 105 °C gerührt. Nach dem Erkalten setzt man 800 Raumteile Benzol zu, saugt ab und wäscht mit Benzol nach. Man erhält nach dem Trocknen 421 Teile des entsprechenden Säurechlorids (R = Cl) mit einem Gehalt an Brom von 16,2 % (berechnet 16,7 %) und Chlor von 7,6 % (berechnet 7,4 %).

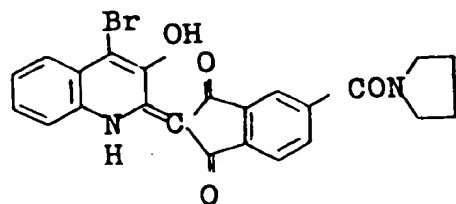
Mit dem so erhaltenen Säurechlorid wurden die folgenden durch R charakterisierten Farbstoffe hergestellt:

Beispiel Nr.	R	% Br
193	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$	14,3
194	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	12,8
195	$\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	13,5
196	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	14,2
197	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	13,9
198	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2$	14,1
199	$\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_4\text{H}_9$	12,1
200	$\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	14,2
201	$\text{NHCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	13,6
202	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_5\text{H}_{11}$	13,2
203	$\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	13,7
204	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	12,6
205	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	13,1
206	$\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	13,7
207	$\text{N} \begin{cases} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{cases}$	12,3



Beispiel 208

38,6 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure-pyrrolidid werden bei Raumtemperatur in 400 Teilen 96 %iger Schwefelsäure gelöst. Dazu gibt man 25 Teile Brom und rührt 3 Tage bei Raumtemperatur. Dann gießt man auf Eis, saugt ab und wäscht mit Wasser schwefelsäurefrei. Man erhält nach dem Trocknen 47,2 Teile des Farbstoffs der Formel



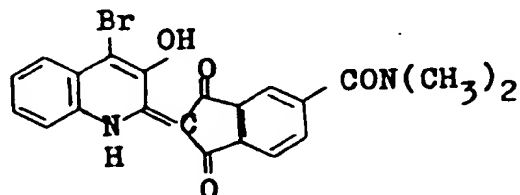
mit einem Bromgehalt von 17,9 %, berechnet 17,2 %.

Beispiel 209

43,3 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure- $\omega$ -hydroxyhexylester werden in 400 Teilen Essigsäure suspendiert. Dazu gibt man 25 Teile wasserfreies Natriumacetat und erhitzt zum Sieden. Anschließend tropft man innerhalb von 2 Stunden ein Gemisch aus 36 Teilen Brom und 50 Teilen Essigsäure zu, saugt dann heiß ab und wäscht mit Wasser nach. Nach dem Trocknen erhält man 63 Teile Farbstoff mit einem Bromgehalt von 23,5 %.

Beispiel 210

36 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure-dimethylamid werden in 150 Raumteilen Nitrobenzol bei 180 °C gerührt. Dazu tropft man im Laufe von 2 Stunden ein Gemisch aus 21 Teilen Brom und 10 Teilen Nitrobenzol. Während des Zutropfens beginnt das Reaktionsprodukt auszukristallisieren. Man rührt noch 1 Stunde bei 180 °C nach und verdünnt dann mit 100 Raumteilen Äthanol. Nach dem Absaugen, Waschen mit Äthanol und Trocknen erhält man 41,2 Teile des Farbstoffs der Formel

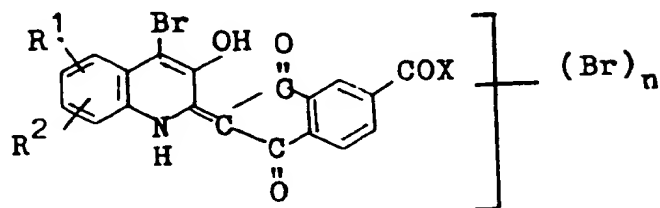


mit einem Bromgehalt von 19,9 % (berechnet 18,2 %).

Nach den in den Beispielen 208 bis 210 beschriebenen Methoden können auch alle weiteren 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäureester bzw. -amide, z. B. die in den deutschen Offenlegungsschriften 1 963 356, 2 041 846 oder 2 107 504 beschrieben, bromiert werden.

Patentanspruch

## 1. Chinophthalonfarbstoffe der Formel



in der

$R^1$  Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Phenyl oder Alkylcarbonylamino

$R^2$  Wasserstoff, Chlor oder Methyl

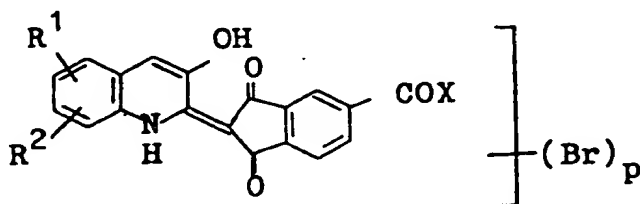
$R^1$  und  $R^2$  zusammen Teil eines ankondensierten Benzringes,

$n$  0 bis 2 und

$X$  Hydroxy oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder gegebenenfalls substituierte Amino-Gruppe bedeuten.

2. Die Verwendung der Farbstoffe gemäß Anspruch 1 zum Färben von Polyestern.

3. Ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



in der

$p$  0, 1 oder 2 bedeutet und  $R^1$ ,  $R^2$  und  $X$  die angegebenen Bedeutungen haben, bromiert.

Badisch Anilin- & Soda-Fabrik AG.